

MANUFACTURE OF POLYCRYSTALLINE DIAMOND SINTERED COMPACT BY REACTION SINTERING

Patent number: JP62274034
Publication date: 1987-11-28
Inventor: NAKA SHIGEHARU; others: 02
Applicant: TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC; others: 01
Classification:
-International: C22G1/05; C04B35/52; C22G26/00
-European:
Application number: JP19860118669-19860523
Priority number(s):

Abstract of JP62274034

PURPOSE: To obtain a polycrystalline diamond sintered compact having fine and uniform structure, by mixing prescribed amounts of one or more elements among Fe, Co, Ni, and Mn or their carbides with carbon containing prescribed amounts of diamond and subjecting the resulting mixture to vacuum heating, to heating in an Ar atmosphere, and further to reaction sintering at and under the high temp. and high pressure.

CONSTITUTION: One or more metals among Fe, Co, Ni, and Mn or their carbides are mixed by 1-50wt% with carbon (graphitic carbon is particularly preferable) containing diamond having a grain size equal to or smaller than that to be obtained by 10-90wt%. Subsequently, said mixture is subjected to vacuum heating at about 10^{-5} torr and to heating in an Ar atmosphere of ≥ 400 deg.C, and then a proper high-pressure and high-temp. equipment is filled with the powder pretreated as mentioned above, so that high-pressure and high-temp. treatment of ≥ 5 GPa pressure and $\geq 1,400$ deg.C is applied. As a result, a dense and high-density polycrystalline diamond sintered compact combining above-mentioned characteristics with controlled grain size can be obtained.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Patent Abstracts of Japan

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-274034

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)11月28日

C 22 C 1/05

C 04 B 35/52

C 22 C 26/00

3 0 1

P-7511-4K

B-7158-4G

6411-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 反応焼結による多結晶ダイヤモンド焼結体の製造法

⑮ 特 願 昭61-118669

⑯ 出 願 昭61(1986)5月23日

⑰ 発 明 者 中 重 治 名古屋市千種区霞ヶ丘1丁目11番地の25

⑱ 発 明 者 伊 藤 秀 章 名古屋市昭和区福原町3丁目14番地の1

⑲ 発 明 者 浜 本 弘 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

⑳ 出 願 人 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

㉑ 出 願 人 日本碍子株式会社 名古屋市瑞穂区須田町2番56号

㉒ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 反応焼結による多結晶ダイヤモンド焼結体の製造法

2. 特許請求の範囲

1. 10~90wt% のダイヤモンドを含有する炭素に、Fe, Co, Ni, Mnから選ばれた少なくとも1種以上の金属またはその炭化物を1~50wt% 混合し、該混合物を真空加熱後Ar雰囲気中で加熱し、圧力5GPa以上、温度1400℃以上の高圧高温下における構造転移を利用した反応焼結によって微細で均一な組織を有することを特徴とする多結晶ダイヤモンド焼結体の製造法。

2. 前記金属または炭化物に加えて粒成長を抑制するIV族元素およびその炭化物のうち少なくとも1種以上を添加することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の多結晶ダイヤモンド焼結体の製造法。

3. 炭素に含有するダイヤモンドの粒径を得ようとする多結晶ダイヤモンド焼結体の粒径以

下とすることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の多結晶ダイヤモンド焼結体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は微細で均一な組織を有する多結晶ダイヤモンド焼結体の製造法に関するものである。

(従来の技術)

ダイヤモンドはその強固な共有結合からなる網目構造のために現存する物質中最高の硬度を有し、常温における熱伝導率は銀よりも高い。そのため研削用、切削用、耐摩耗材料として、あるいはヒートシンク材料として産業上多用されているが、天然に産するものは高価であり、その特性や粒径が安定していないので、産業上利用されるダイヤモンドは工業的に合成されたものが多い。特に工具として使用する場合には、天然の単結晶が劈開による欠損を生じ易いので、工業的に製造された多結晶ダイヤモンド焼結体が適している。

従来多結晶ダイヤモンドの工業的な合成法とし

ては、炭素を高圧高温処理により直接ダイヤモンドに転換すると同時に焼結して多結晶ダイヤモンドを製造する直接転換法と、炭素に溶媒-触媒となる金属を添加して高圧高温処理を行い、炭素をダイヤモンドに転換すると同時に焼結する溶媒-触媒法が知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

前者の方法では圧力11GPa、温度3300Kという高圧高温を必要とし、しかも炭素のダイヤモンドへの転換率を100%とすることが困難であり、炭素が残存すると著しく焼結体の特性を劣化させる。また100%転換した焼結体を得られても高圧高温装置の耐用回数が短いので、高価な焼結体となるなどの理由で工業的製造法に適さない。

これに対して後者の溶媒-触媒法は炭素を溶媒-触媒に接触させ、熱力学的にダイヤモンドが安定に存在する圧力と温度のもとで溶媒-触媒と炭素の反応によって生成する融液からダイヤモンドを晶出させると同時に焼結させるので、直接転換法よりも低い圧力と温度の条件で多結晶ダイヤ

モンドを得ることができる。この溶媒-触媒金属としては3d遷移金属のNi, Co, Fe, Mnが知られている。しかしながら炭素に3d金属を使用する溶媒-触媒法では、炭素がダイヤモンドに転換する場合の体積変化が大きく、そのため試料内部の圧力が不均一となり、転換が不十分となる欠点があった。

そのため本発明者らは上記の欠点を解消して密度及び硬度が高く、しかも安価にできる多結晶ダイヤモンド焼結体及びその製造法を特願昭60-11031号において提案している。その製造法は、高純度炭素または高純度炭素とダイヤモンドに第1の金属としてFe, Co, Ni, Mnのうちから選ばれた少なくとも1種以上の金属及び第2の金属として不定比炭化物を合成する金属の少なくとも1種以上を混合し、該混合物を圧力6GPa以上、温度1600~1800℃の高温高圧処理することを特徴とするものである。

本発明の発明者らは上記提案についてさらに詳細な研究を行った結果、ダイヤモンドを含有する炭素、好ましくは黒鉛質炭素を原料とし、そのダ

イヤモンドの粒径を得ようとする焼結体の粒径以下にして反応焼結により微細均一組織の多結晶ダイヤモンド焼結体が製造できることを新規に見出した。

本発明の目的は上述した不具合を解消して、上記知見に基づき微細で均一組織を有する多結晶ダイヤモンド焼結体の製造法を提供しようとするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明のダイヤモンド焼結体の製造法は、10~90wt%のダイヤモンドを含有する炭素に、Fe, Co, Ni, Mnから選ばれた少なくとも1種以上の金属またはその炭化物を1~50wt%混合し、該混合物を真空加熱後Ar雰囲気中で加熱し、圧力5GPa以上、温度1400℃以上の高圧高温下における構造転移を利用した反応焼結によって微細で均一な組織を有することを特徴とするものである。

(作用)

上述した構成において、得ようとする焼結体の粒径以下のダイヤモンドを含有する炭素、好まし

くは黒鉛質炭素粉末に溶媒-触媒金属を添加し、真空加熱後Ar雰囲気中で加熱し、高圧高温処理すると、予め存在したダイヤモンドが核となって炭素のダイヤモンドへの転換及び焼結を促進すると共にダイヤモンド粒子の異常成長を抑制するので、微細均一な粒子からなる多結晶ダイヤモンド焼結体を得られる。

ダイヤモンドを10wt%以上含有する理由は、炭素からダイヤモンドへの転換時の核形成作用によるダイヤモンド焼結体の粒径制御のためおよび変換時における体積変化量を少なくするためである。また90wt%以下とする理由は、90wt%を超えると反応焼結効果が少ないからである。

ダイヤモンドを含有する炭素を使用する利点は3つあり第1は転換率を高めて焼結反応を促進することであり、第2は粒成長を抑制し均一化することであり、第3は転換時における体積変化を小さくし、試料の圧力分布を均一化し緻密な焼結体を得易くすることである。

Fe, Co, Ni, Mnから選ばれた少なくとも1種以

上の金属またはその炭化物を1~50wt% とする理由は、1wt% 未満では炭素からダイヤモンドへの変換効率が極めて低いからであり、50wt% を超えるとダイヤモンド焼結体の特性を損なうからである。

さらに焼結体中のダイヤモンドを微細均一化するには、粒成長を抑制する効果が著しいIV族元素及びその炭化物の1種以上、例えばTiをNiと共に添加混合することが有効である。前処理としての真空加熱後Ar雰囲気中加熱の作用は、原因はまだ明らかではないが、ダイヤモンドへの転換率を高めると共に焼結反応を促進する役目を果している。

以上のことより本発明の最大の特徴は得ようとする粒径以下のダイヤモンドを含有する炭素、好ましくは黒鉛質炭素の使用及び溶媒-触媒金属の添加、さらに前処理を行うことにより、高圧高温下における反応焼結が促進し、微細で均一な粒径を有する緻密な多結晶焼結体が製造できることにある。特に多結晶焼結体を切削工具として使用する場合には、組織が微細でありかつ均一であるこ

とが摩耗や欠損の点から重要な特性である。

(実施例)

本発明によりダイヤモンド焼結体を得るには、10~90wt% のダイヤモンドを含有する炭素粉末と、溶媒-触媒となるFe, Co, Ni, Mnあるいはそれらの炭化物の中から選ばれた少なくとも1種以上の粉末、例えばNi粉末を用意しダイヤモンドを含有する炭素粉末に1~50wt% のNi粉末を添加混合する。次に該混合物を 10^{-5} torr程度で真空中加熱した後温度400℃以上のAr雰囲気中で加熱し、しかる後に前処理した粉末を適当な高圧高温装置に充填して圧力5GPa以上、温度1400℃以上の高圧高温処理をする。

以下、実際の例について説明する。

実施例 1

平均粒径1 μ m(0.5~3 μ m)のダイヤモンド粒子を30wt% 含有する-300meshの人造黒鉛粉末に-285meshのNi粉末を40wt% 混合したA試料、これと比較するため高純度人造黒鉛に40wt% Niを混合したB試料と、さらにA試料に10wt% の-285meshの

Ti粉末を添加したC試料、これと比較するため、B試料に10wt% のTi粉末を添加したD試料の合計4種の混合粉末を用意した。それぞれの混合粉末を、 10^{-5} torr程度で真空加熱した後Ar雰囲気中1000℃で60分加熱し、しかる後にガードルタイプの高圧高温装置により圧力7GPa、温度1700℃で15分保持し、得られた焼結体について転換率、密度、平均粒径を測定した。その結果を第1表に示す。

第 1 表

試 料	混 合 量	転 換 率	焼 結 体 密 度	ダイヤモンド結晶粒径
A	40% Ni -30%ダイヤモンド	100%	5.30	3~5 μ m
B (比較材)	40% Ni	90%	5.03	20~40 μ m
C	40% Ni-10% Ti -30%ダイヤモンド	100%	5.25	2~3 μ m
D (比較材)	40% Ni-10% Ti	80%	焼結せず	

第1表の結果から明らかなようにダイヤモンドを含有する人造黒鉛は含有しないものよりも転換率が高く、また密度も高くて粒径も微細であり、反応焼結が著しく促進されることを示している。Tiの添加は粒径の微細化に役立ち、粒成長の抑制に有効であることがわかる。なお本発明による多結晶焼結体の1kg荷重でのビッカース硬度測定では圧痕を認めることができなかったが、市販の多結晶ダイヤモンド工具は 7400 kg/mm^2 のビッカース硬度であったので、本発明品の硬度は少なくとも 8000 kg/mm^2 以上であると推定され、工具材としてすぐれた特性を有することが予想される。

実施例2

また、上述した実施例とは別に、本発明および本発明外の多結晶ダイヤモンド焼結体を準備して、それぞれのSEM写真を撮影して比較した。

第1図は10wt%のダイヤモンド粉末を含む人造黒鉛に40wt% Niおよび10wt% Tiを混合し、真空加熱(10^{-5} torr , 1000°C , 1h)後Ar中で前処理(1000°C , 1h)し、7GPa, 1700°C , 15分の高圧高温処理

で得られた焼結体の破面を熱王水で金属部分を除去したものである。ダイヤモンド粒間の接合部にネック成長が認められ、焼結反応の初期の状態を示している。

第2図は10wt%のダイヤモンド粉末を含む天然黒鉛に30wt% Feおよび10wt% Tiを混合し、真空加熱(10^{-5} torr , 1000°C , 1h)後Ar中で前処理(1000°C , 1h)し、7GPa, 1700°C , 15分の高圧高温処理で得られた焼結体の研磨面より熱王水で金属部分を除去したものである。組織はダイヤモンドの焼結した領域と金属が存在していた気孔からなる。ダイヤモンド焼結領域のビッカース硬度(1000g)は 8000 kg/mm^2 以上であった。

第3図は第1図に示した例と同組成であるが真空加熱後 N_2 中で前処理(1000°C , 1h)した比較例である。ダイヤモンド粒子の成長は起こっているが、ダイヤモンド粒間の接合部にネック成長はほとんど認められない。

(発明の効果)

以上詳細に説明したところから明かなように、

本発明の多結晶ダイヤモンド焼結体の製造法によれば、均一で微細な結晶粒からなるとともに粒径を制御した多結晶ダイヤモンド焼結体を製造することができる。また、緻密で高硬度な多結晶ダイヤモンド焼結体を得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図～第3図は、それぞれ多結晶ダイヤモンド焼結体の結晶の構造を示すSEM写真である。

特許出願人 株式会社豊田中央研究所

同 出願人 日本碍子株式会社

代理人弁理士 杉 村 暁 秀

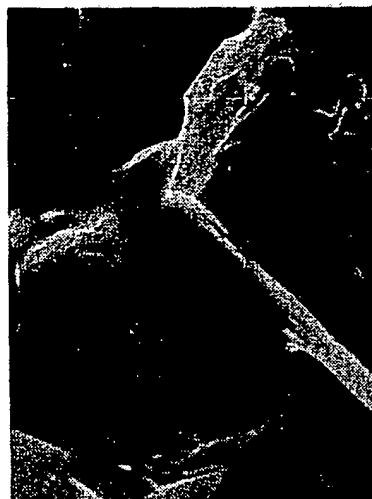
同 弁理士 杉 村 興 作

第 3 図



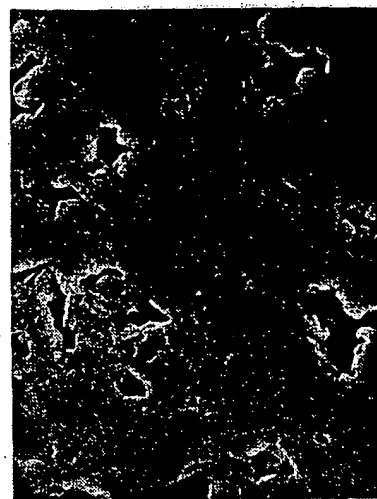
20 μm

第 1 図



5 μm

第 2 図



10 μm